

L

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年1月10日 (10.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/02649 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 4/615, 10/00

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/05651

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木靖彦 (SUZUKI, Yasuhiko) [JP/JP]. 松木智昭 (MATSUGI, Tomoaki) [JP/JP]. 高木幸浩 (TAKAGI, Yukihiko) [JP/JP]. 吉田育紀 (YOSHIDA, Yasunori) [JP/JP]. 斎藤純治 (SAITO, Junji) [JP/JP]. 松居成和 (MATSUI, Shigekazu) [JP/JP]. 井上佳尚 (INOUE, Yoshihisa) [JP/JP]. 藤田照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(22) 国際出願日:

2001年6月29日 (29.06.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2000-202581 2000年7月4日 (04.07.2000) JP

(74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

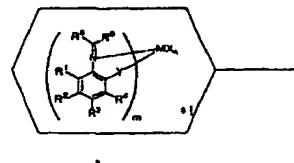
(81) 指定国(国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL).

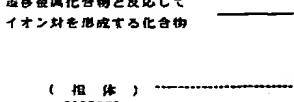
[統葉有]

(54) Title: PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

(54) 発明の名称: オレフィンの重合方法



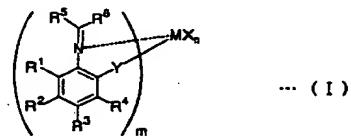
遷移金属化合物と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能を有する化合物



B
遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

オレフィン
OLEFIN

50~200°Cで重合
POLYMERIZATION AT 50~200 °C



... (I)

*1 M: 第3~11族から選ばれる遷移金属原子
m: 1~6
Y: -O-, -S-, -Se-, -N(R⁷)
R¹~R⁷: 水素原子、炭化水素基等
X: ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基等
n: Mの価数を満たす数

A...COMPOUND CAPABLE OF REACTING WITH THE TRANSITION METAL COMPOUND TO REDUCE THE IMINE STRUCTURE INTO A METAL AMIDE STRUCTURE
B...COMPOUND CAPABLE OF REACTING WITH THE TRANSITION METAL COMPOUND TO FORM AN ION PAIR
E...*1 M: ONE MEMBER SELECTED FROM AMONG GROUP 3 TO 11 TRANSITION METALS
a: 1-6
Y: -O-, -S-, -Se-, OR -N(R')
R¹ TO R⁷: HYDROGEN, A HYDROCARBON GROUP, OR THE LIKE
X: HALOGENO, OXYGEN, A HYDROCARBON GROUP, OR THE LIKE
n: A NUMBER SATISFYING THE VALENCE OF M

A1

(57) Abstract: A process for polymerizing olefins with an excellent polymerization activity, characterized by conducting the (co)polymerization of an olefin at a reaction temperature of 50 to 200 °C in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) a transition metal compound of the general formula (I), (B-1) a compound capable of reacting with the compound (A) to reduce the imine structure into a metal amide structure, and (B-2) a compound capable of reacting with the compound (A) to form an ion pair wherein M is a member selected from among Group 3 to 11 transition metals of the periodic table; m is an integer of 1 to 6; Y is O, S, Se, or -N(R⁷); R¹ to R⁷ are each independently hydrogen, halogeno, a hydrocarbon group, an oxygen-containing group, a nitrogen-containing group, or the like; n is a number satisfying the valence of M; and X is hydrogen, halogeno, a hydrocarbon group, or the like.

WO 02/02649 A1

[統葉有]

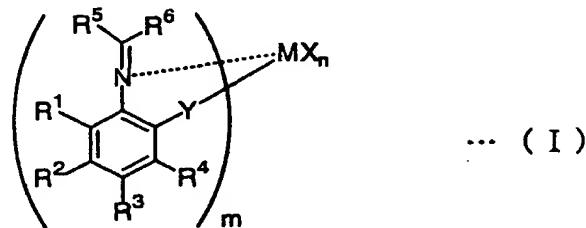


添付公開書類:
— 国際調査報告

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、優れた重合活性でオレフィンを重合できるオレフィンの重合法を提供しようとするものであって、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B-1) 遷移金属化合物(A)と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物と、(B-2) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、50°C~200°Cの重合反応温度でオレフィンを重合または共重合することを特徴とする；



(式中、Mは周期表第3~11族の遷移金属原子、mは1~6の整数、YはO、S、Se、-C(R⁷)₂、R¹~R⁷は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基など、nは、Mの価数を満たす数、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基など。)。

明細書

オレフィンの重合方法

技術分野

本発明はオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、特定の触媒の存在下、特定の条件でオレフィンを重合する方法に関する。

背景技術

オレフィン重合触媒としては、いわゆるカミンスキ一触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。このようなカミンスキ一触媒に用いられる遷移金属化合物としては、例えばビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリド（特開昭58-19309号公報参照）や、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド（特開昭61-130314号公報参照）などが知られている。

また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られるポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

さらに、最近新しいオレフィン重合触媒として特開平11-199592号公報にみられるようなヘテロ原子でキレート配位する配位子を持った遷移金属化合物が提案されている。

ところで、一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため各種成形体用など種々の分野に用いられている。近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。

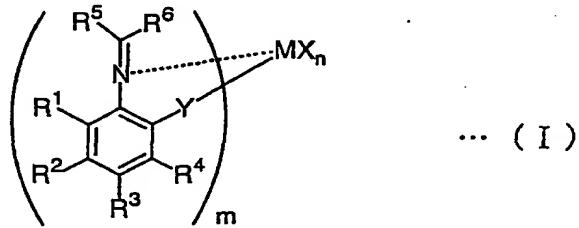
また生産性の向上に関して、触媒量当たりのポリオレフィン生産量の増加と、触媒の活性維持が特に重要な課題である。

本発明は、このような従来技術に鑑みなされたものであって、特開平11-199592号公報で提案された遷移金属化合物を用い、優れたオレフィン重合活性でポリオレフィンを製造する方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明に係るオレフィンの重合方法は、

- (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、
 - (B-1) 遷移金属化合物 (A) と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物と、
 - (B-2) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物
- とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、50℃～200℃の重合反応温度でオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。



(式中、Mは、周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

Yは、酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基R⁷を有する窒素原子を示し、

R¹～R⁷は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、

リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく（但し、R¹とR⁵またはR¹とR⁶が連結して芳香環を形成するものは除く）、またmが2個以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれるR¹～R⁷のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁷のうちの1個の基とが結合されていてもよく、R¹同士、R²同士、R³同士、R⁴同士、R⁵同士、R⁶同士、R⁷同士は互いに同一でも異なっていてもよく、

nは、Mの値数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）。

本発明では、前記(A)遷移金属化合物が、前記一般式(I)において、R⁴がハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基とする化合物であることが好ましい。

本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、上記遷移金属化合物(A)、遷移金属化合物(A)と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物(B-1)および遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)に加えて、担体(C)を含んでいてもよい。

本発明に係るオレフィン重合方法は、前記遷移金属化合物(A)に含まれ

る遷移金属原子 1 モル当たり、および重合時間 1 時間当たりのポリオレフィン生成量が 1000 kg 以上である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明でオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

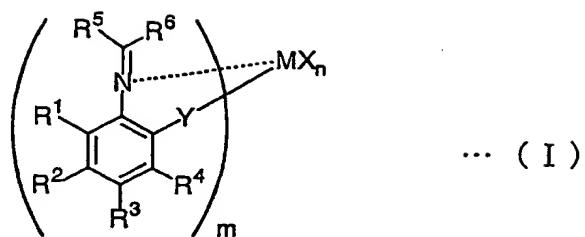
本発明に係るオレフィンの重合方法は、

- (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、
- (B-1) 遷移金属化合物 (A) と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物と、
- (B-2) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合する。

まず、本発明で用いられるオレフィン重合触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) は、下記一般式 (I) で表される化合物である。



式中、N……Mは配位していることを示すが、この化合物においてはN……Mが配位していないものも含む。

Mは周期表第3～11族の遷移金属原子（3族にはランタノイドも含まれる）を示し、好ましくは4～11族（3族にはランタノイドも含まれる）の原子であり、より好ましくは4～6族および8～11族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド元素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅などであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

mは、1～6、好ましくは1～4、より好ましくは1～2の整数を示す。

Yは、酸素原子（-O-）、イオウ原子（-S-）もしくはセレン原子（-Se-）、または置換基R⁷を有する窒素原子（-N(R⁷)-）を示す。

R¹～R⁷は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基ま

たはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい（但し、R¹とR⁵またはR¹とR⁶が連結して芳香環を形成するものは除く）。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素化合物が挙げられる。炭化水素基としては、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル(allyl)、イソプロペニルなどの炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなどの炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール(aryl)基；トリル、イソプロビルフェニル、tert-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニル、トリメチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

上記炭化水素は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、例えばトリフルオロメチル、ペルフルオロ-tert-ブチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニル、トリフルオロメチルフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素は、水素原子が他の炭化水素基で置換されていてもよ

く、例えばベンジル、クミルなどのアリール置換アルキル基などが挙げられる。

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドrazノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチオシアン酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を有していてもよい。

これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、 α -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、 α -ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換

した置換アリール基などが好ましい。

R¹～R⁷として示される酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記炭化水素基に含まれていてもよい置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基は、基の中にヘテロ原子を1～5個含む環状の基であり、ヘテロ原子としてはO、N、S、P、Bが挙げられる。環としては例えば4～7員環の単環および多環、好ましくは5～6員環の単環および多環が挙げられる。具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基、フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基、チオフェンなどの含イオウ化合物などの残基、およびこれらの残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

ゲルマニウム含有およびスズ含有基としては、前記のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明したR¹～R⁷の例について、より具体的に説明する。

酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズトイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオなどが、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどが、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げ

られる。

$R^1 \sim R^7$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホン酸アミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、メルカプト基またはヒドロキシ基が好ましい。

Y が、酸素原子、イオウ原子またはセレン原子である場合、 R^4 は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 R^4 は、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。特に、 R^4 は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホン酸エステル基、スルホニアミド基、シアノ基、ニトロまたはヒドロキシ基であることが好ましい。

Y が、酸素原子、イオウ原子またはセレン原子である場合に、 R^4 として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、 t -ブチル、ネオペンチル、 n -ヘキシルなどの炭素原子数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数 3 ~ 30、好ましくは 3 ~ 20 の環状飽和炭化水素基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリルなどの

炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基または炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリーコキシ基などが好ましく挙げられる。

また、Yが、酸素原子、イオウ原子またはセレン原子である場合に、R⁴として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルエチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。

R¹～R⁷は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香環、または、窒素原子などのヘテロ原子を含む炭化水素基を形成していてもよく（R¹とR⁵またはR¹とR⁶が連結して芳香環を形成するものは除く）、これらの環はさらに置換基を有していても良い。

また、mが2以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれるR¹～R⁷のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁷の1個の基とが結合されていてもよい。R⁵同士、R⁶同士またはR⁷同士が結合される場合は、その結合の主鎖が3個以上の原子で形成されるものが好ましい。さらに、R¹

同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士、 R^7 同士は互いに同一でも異なっていてもよい。

n は、 M の値数を満たす数であり、具体的には 0 ~ 5、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

X は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 R^1 ~ R^7 で例示したものと同様のものが挙げられる。

具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ~ 30 のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭化水素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

これらのうち、炭素原子数が 1 ~ 20 のものが好ましい。

酸素含有基としては、前記 R^1 ~ R^7 で例示したものと同様のものが挙げ

られる。具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

窒素含有基としては、前記R¹～R⁷で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

ホウ素含有基として具体的には、BR₄（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

イオウ含有基としては、前記R¹～R⁷で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基などが挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；ト

リフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン基などが挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、 $P\ F_6$ 、 $B\ F_4$ などのフッ素含有基、 C_1O_4 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $I\ O_4$ などのヨウ素含有基が挙げられる。

アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す）が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^7$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

ケイ素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^7$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシリルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

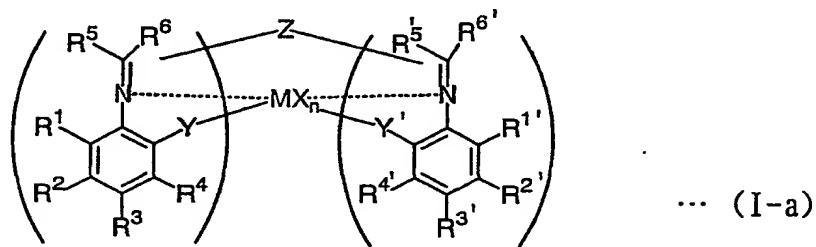
ゲルマニウム含有基としては、前記 $R^1 \sim R^7$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^7$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げら

れる。

なお、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(A)において、mが2であり、一つの配位子に含まれるR¹～R⁷のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁷のうちの1個の基とが連結されている化合物は、例えば下記一般式(I-a)で表される化合物である。



式(I-a)中、M、Y、R¹～R⁷およびXは、それぞれ前記一般式(I)中のM、Y、R¹～R⁷およびXと同義である。

Y'はYと同一でも異なっていてもよく、酸素原子(—O—)、イオウ原子(—S—)もしくはセレン原子(—Se—)、または置換基R⁷'を有する窒素原子(—N(R⁷')—)を示す。

R¹'～R⁷'は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれR¹～R⁷と同義である。R¹'～R⁷'のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または窒素原子などのヘテロ原子を含む炭化水素環を形成していてもよい。(上記式(I-a)の場合は、R¹'とR⁵、またはR¹'とR⁶'が連結して芳香環を形成するものは除く)。

Zは、R¹～R⁷から選ばれる少なくとも1つの基と、R¹'～R⁷'から選

ばれる少なくとも1つの基とを結合する結合基または単結合である。結合基は特に制限されるものではないが、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、この結合基は置換基を有していてもよい。

Zで示される結合基としては、酸素、イオウ、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含む基が挙げられ、具体的には-O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子含有基；-NH-、-N(CH₃)-、-PH-、-P(CH₃)-などの窒素またはリン原子含有基；-CH₂、-CH₂-CH₂-、-C(CH₃)₂-などの炭素原子数1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数6～20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20のヘテロ環式化合物残基；-SiH₂-、-Si(CH₃)₂-などのケイ素原子含有基；-SnH₂-、-Sn(CH₃)₂-などのスズ原子含有基；-BH-、-B(CH₃)-、-BF-などのホウ素原子含有基など、または単結合が挙げられる。

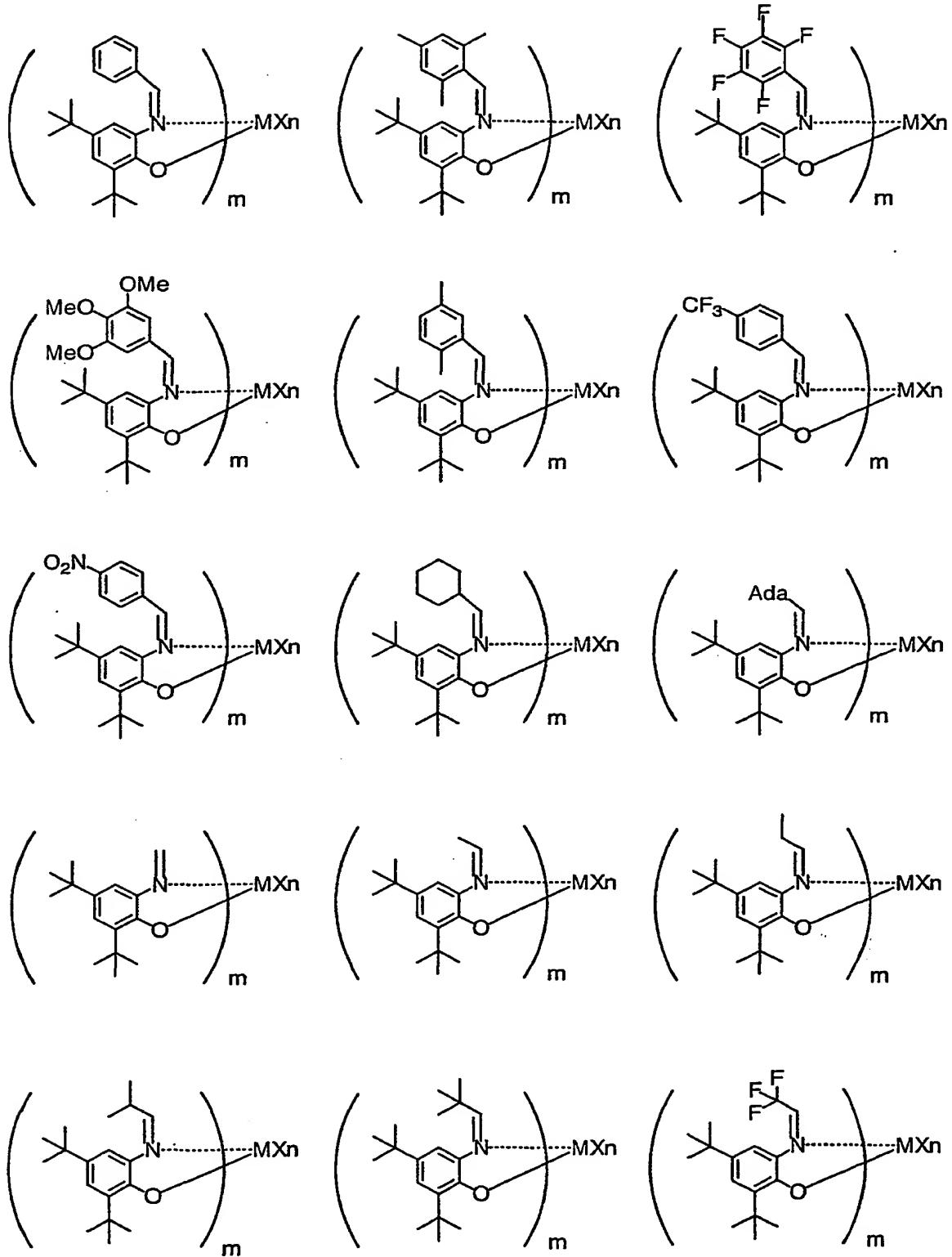
以下に、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

なお、下記具体例においてMは周期表第3～11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド元素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タンクステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムで

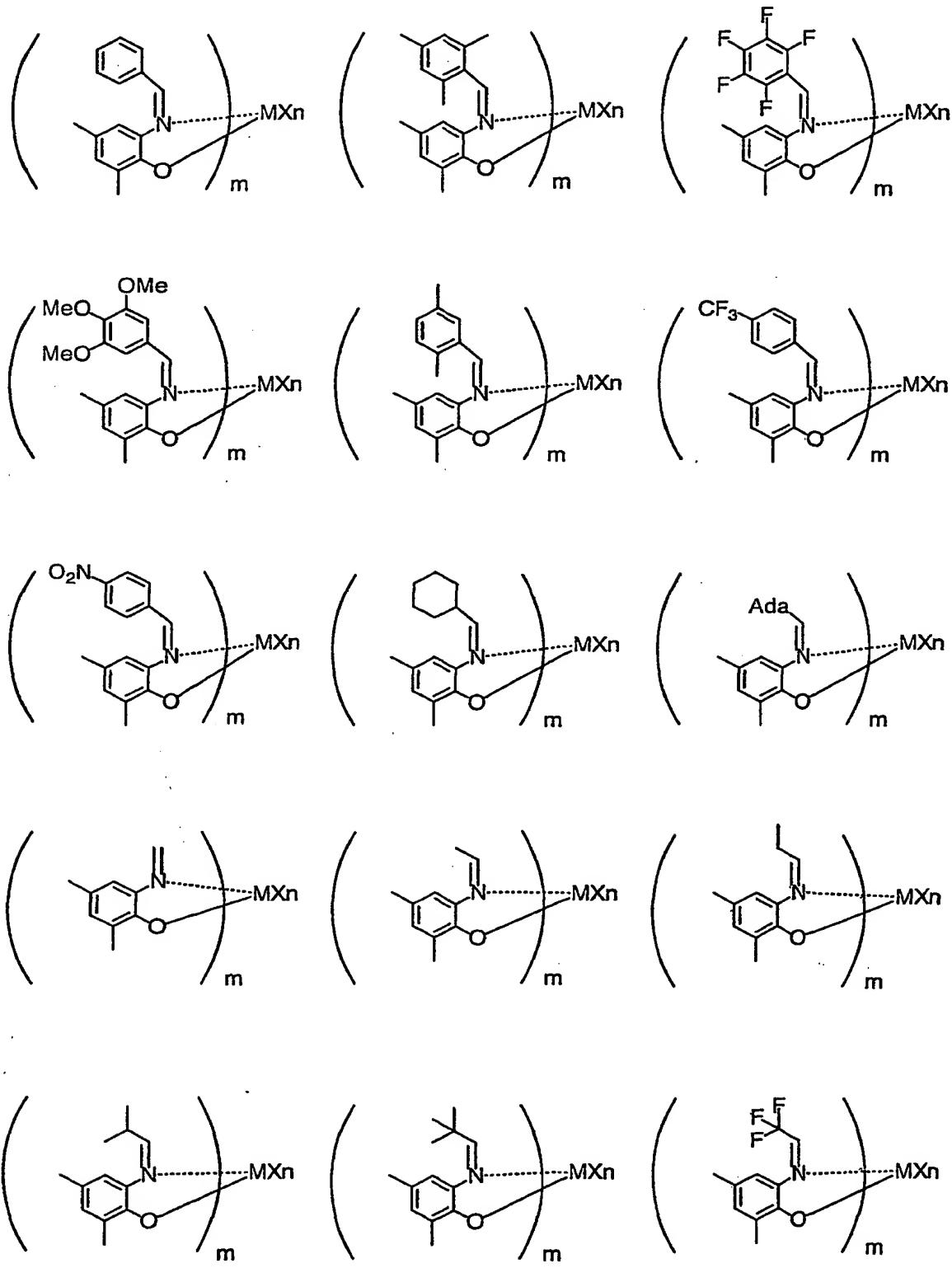
ある。

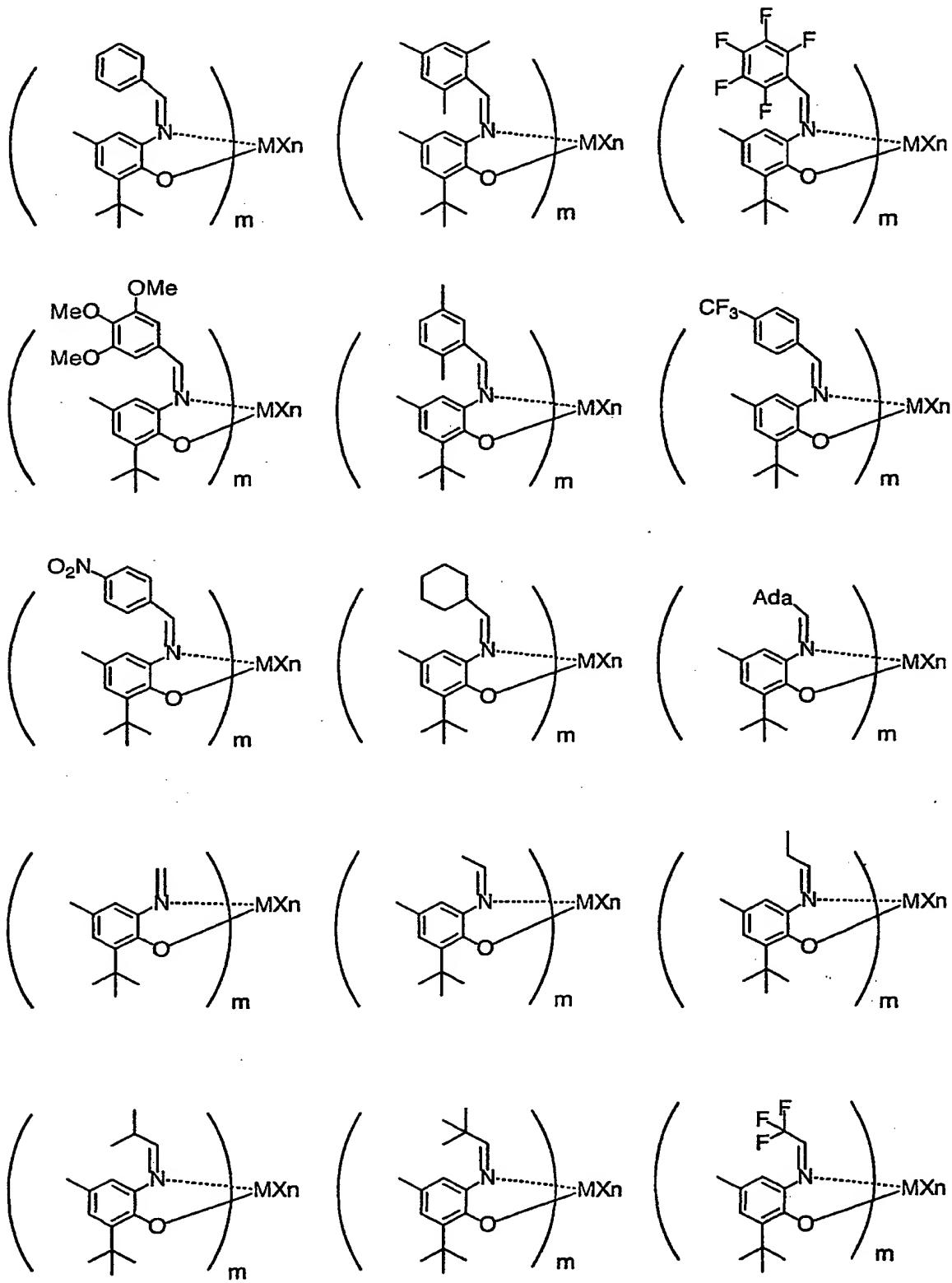
Xは、C l、B rなどのハロゲン；メチルなどのアルキル基などを示す。また、Xが複数ある場合は、これらは同一であっても異なっていてもよい。

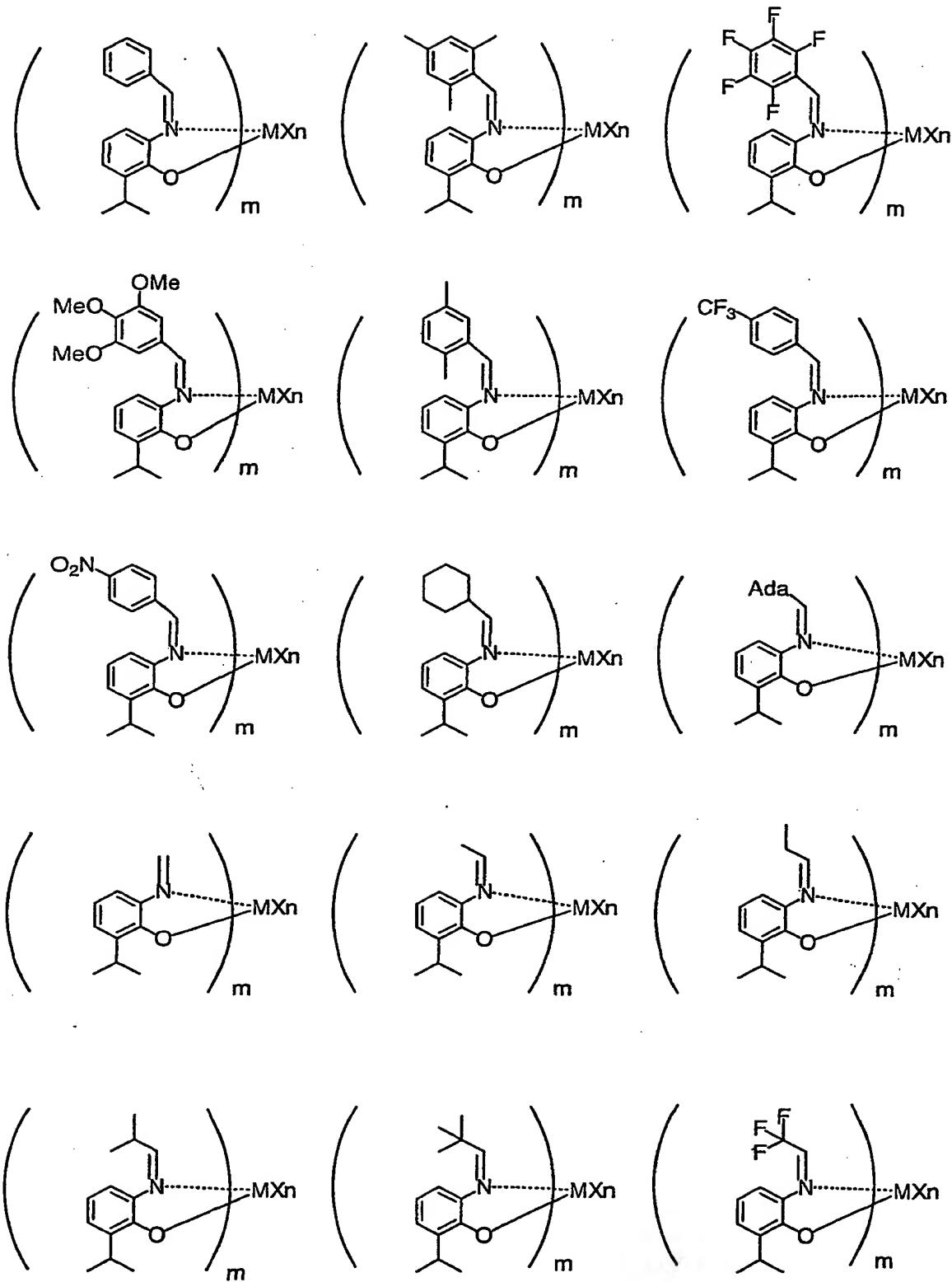
nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。金属がT i (IV) の場合は、n=2となり、Z r (IV) の場合は、n=2となり、H f (IV) の場合は、n=2となる。

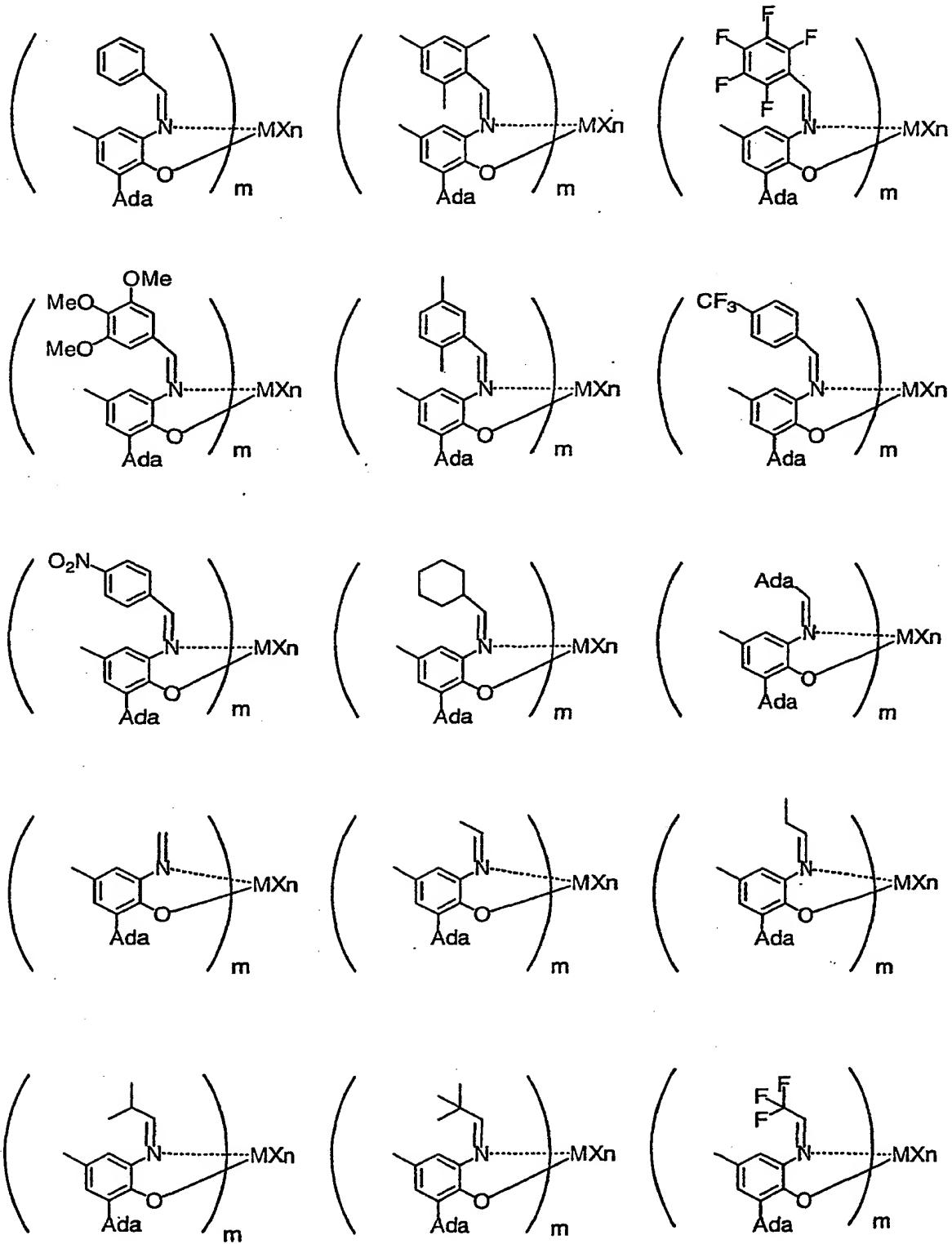


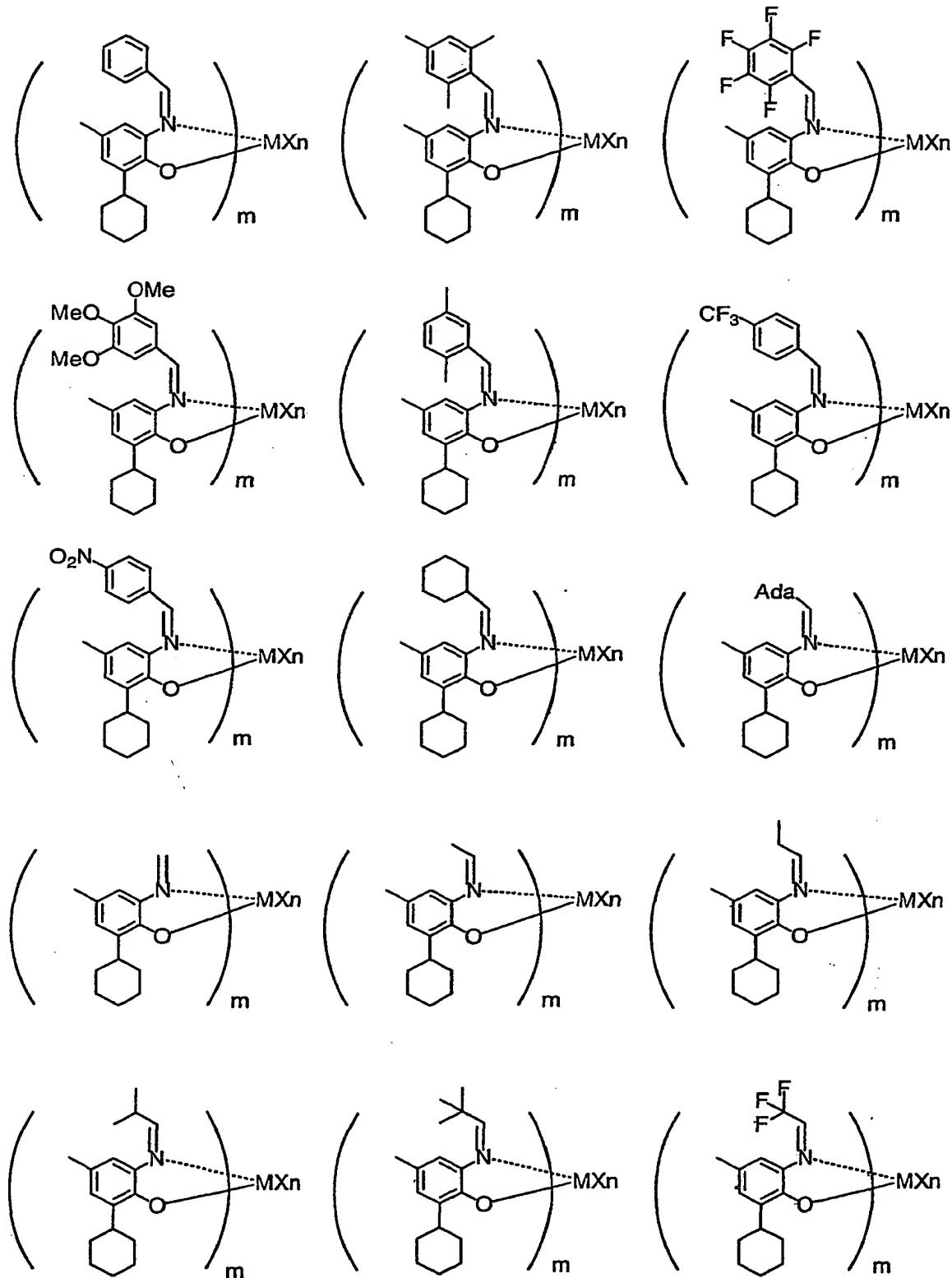
19











なお上記化合物の例示中、Meはメチル基、Adaは1-アダマンチル基を示す。

以上のような遷移金属化合物（A）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、上記遷移金属化合物（A）以外の遷移金属化合物、例えば窒素、酸素、イオウ、ホウ素またはリンなどのヘテロ原子を含有する配位子からなる公知の遷移金属化合物と組み合わせて用いることができる。

このような遷移金属化合物（A）は例えば以下のようにして製造される。

遷移金属化合物（A）を形成する配位子となる化合物（配位子前駆体）は、例えばYが酸素原子である場合にはo-アミノフェノール類化合物を、Yがイオウ原子である場合にはo-アミノチオフェノール類化合物を、Yが窒素を含む場合にはo-フェニレンジアミン類化合物を原料（出発化合物）とし、アミン部分に置換基を導入することにより得られる。置換基を導入するための試剤としては、アルデヒド類、ケトン類が使用できる。

具体的には、まず出発化合物および試剤を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に通常用いられるものを使用できるが、例として、アルコール類、エーテル類、ニトリル化合物類、ハロゲン化炭化水素溶媒類、芳香族炭化水素溶媒類、飽和炭化水素溶媒類が挙げられる。次いで、得られた溶液を0℃から環流下で、約1～48時間攪拌すると、対応する配位子前駆体が得られる。反応の際、必要に応じて酸、塩基等を使用すると生成物を良好な収率で得ることができる。

その後、こうして得られた配位子前駆体を金属化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。

具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキシド、チオフェノキシド、アミドなどの塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アミド化物、金属アルキル化物などの金属化合物と低温下で混合し、-78℃から室温、または環流条件下で、約1～48時間

攪拌する。

溶媒としては、このような反応に通常用いられるものを使用できるが、中でもエーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒、トルエンなどの炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、塩を調製する際に使用する塩基としては n-ブチルリチウムなどのリチウム塩、水素化ナトリウムなどのナトリウム塩、水素化カリウムなどのカリウム塩などの金属塩や、トリエチルアルミン、ピリジンなどの有機塩基が好ましい。得られる遷移金属化合物に含まれる配位子の数は、金属化合物と配位子前駆体との仕込み比を変えることにより調整することができる。

また、反応に用いる配位子前駆体および金属化合物の性質によっては、フェノキシド、チオフェノキシド、アミドなどの塩調製を経由せずに、配位子前駆体と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

さらに、合成した遷移金属化合物中の遷移金属を、通常用いられる方法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば R¹～R⁷ のいずれかが水素原子である場合には、合成の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することもできる。

(B-1) 遷移金属化合物 (A) と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物

ここで、「イミン構造部分」とは、遷移金属化合物 (A) の構造中に含まれる、窒素原子と炭素原子とが二重結合で結ばれている構造部分を意味する。

また、「金属アミド構造」とは、窒素原子と炭素原子とが単結合で結ばれ、さらに窒素原子に金属原子が配位結合あるいはイオン結合している構造を意味する。

本発明で用いられる (B-1) 遷移金属化合物 (A) と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物(以下、「還元剤」ともいう。)として、具体的には下記のような化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式 $R^a_m A_1 (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a は炭素原子数が 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を示し、 R^b は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。 R^a および R^b は互いに同一でも異なっていてもよい。 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 p は $0 \leq p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q \leq 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1b) 一般式 $M^2 A_1 R^a_4$

(式中、 M^2 は Li、Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を示す。) で表される 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

前記の (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式 $R^a_m A_1 (OR^b)_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を示し、 R^b は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。 R^a および R^b は互いに同一でも異なっていてもよい。 m は、好ましくは $1 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a_m A_1 X_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R_m A_1 H_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a_m A_1 (OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a は炭素原子数が 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を示し、 R^b は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。 R^a および R^b は互いに同一でも異なっていてもよい。X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 < n \leq 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である) で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として、より具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ se
 c -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-ペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどの分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハ

イドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2$
 x である) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケ
ニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、
イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアル
コキシド；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブロキシドなど
のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブロキ
シドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^a_{2.5}Al(O R^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ
化されたアルキルアルミニウム (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも
異なっていてもよい炭素原子数 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 4 の炭化水素基を
示す。) ；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-tert
-ブチル-4-メチルフェノキシド) 、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-tert
-ブチル-4-メチルフェノキシド) 、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-tert
-ブチル-4-メチルフェノキシド) 、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-
ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのジアルキルアルミニウムア
リーロキシド；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチ
ルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアル
キルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

また (B-1a) に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物も挙げられる。このような化合物として、具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

前記 (B-1b) に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを使用することもできる。

またその他にも、還元剤（B-1）として用いることのできる化合物としては、LiAlH₄、LiBH₄、NaBH₄、NaBH₃CN、(BH₃)₂、水素化ジブチル錫、水素化トリブチル錫、PhSeHなどの水素化物；H₂；ラネーニッケル；サマリウム、イッテルビウム、亜鉛などの価数0の金属；ジエチルシラン、ジフェニルシランなどのシラン化合物が挙げられる。

還元剤（B-1）の効果は、遷移金属化合物（A）との反応によって遷移金属化合物（A）のイミン構造部分が金属アミド構造へ変換するのを観測することにより確認できる。

確認の方法としては、重合条件に準じた条件下での核磁気共鳴スペクトルや、反応混合物からアルコールで抽出した有機化合物の核磁気共鳴スペクトル、質量スペクトルなどが挙げられる。

還元剤（B-1）の中では、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような還元剤（B-1）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-2) 還移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物。

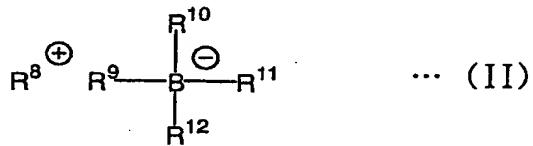
本発明で用いられる遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物（B-2）（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）は、前記遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物であり、少なくとも前記遷移金属化合物（A）と接触させてイオン対を形成するものは、この化合物に含まれる。

このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、

ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

具体的には、ルイス酸としては、 $B R_3$ (R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である) で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、例えば下記一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。



式中、 R^8 としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

$R^9 \sim R^{12}$ は、互いに同一でも異なっていてもよい有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチ

オン、トリプチルアンモニウムカチオン、トリ（n-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムなどが挙げられる。

R⁸としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスホニウム塩なども挙げられる。

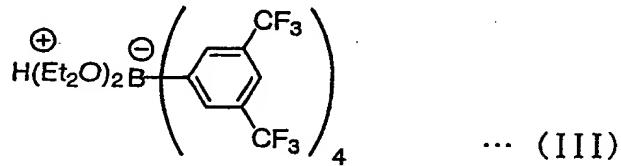
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチルアンモニウムテトラ（p-トリフ

ルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (3, 5-ジトリフルオロフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素などが挙げられる。

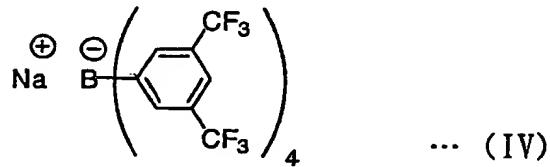
N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えば N, N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロペンタヘキシリルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (III) または (IV) で表されるホウ素化合物なども挙げられる。



(式中、E t はエチル基を示す)。



ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン(14)；

ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]デカクロロボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカクロロボレートなどのアニオンの塩；

トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが上げられる。

カルボラン化合物として具体的には、例えば、

4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(*n*-

ブチル) アンモニウム-6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム-6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム-7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム-7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム-2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオン塩；

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)ア

ンモニウムビス（ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（トリブロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（II）、トリス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）マンガン酸塩（IV）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素およびスズから選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、スズモリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、スズタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどとの塩、およびトリフェニルエチル

塩などの有機塩、およびイソポリ化合物を使用できる。

ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の1種に限らず、2種以上用いることができる。

上記のような(B-2)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

また、本発明に係わるオレフィン重合触媒は、前記遷移金属化合物(A)、還元剤(B-1)、およびイオン化イオン性化合物(B-2)とともに、必要に応じて下記のような担体(C)を用いることができる。

(C) 担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物、またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 などの無機酸化物、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{CrO}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

なお上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

このような多孔質酸化物は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 などが用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

担体として用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、担体として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然酸のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、六方最密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、バイロフィライト、ウンモ群モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、バリゴルスカイト、

カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 α -Zr $(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 α -Zr $(\text{HPO}_4)_2$ 、 α -Zr $(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 α -Ti $(\text{HPO}_4)_2$ 、 α -Ti $(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 α -Sn $(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 γ -Zr $(\text{HPO}_4)_2$ 、 γ -Ti $(\text{HPO}_4)_2$ 、 γ -Ti $(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 オングストローム以上の細孔容積が $0.1\text{m}^1/\text{g}$ 以上の中ものが好ましく、 $0.3 \sim 5\text{m}^1/\text{g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20 \sim 3 \times 10^4$ オングストロームの範囲について測定される。

半径 20 オングストローム以上の細孔容積が $0.1\text{m}^1/\text{g}$ より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘度の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al、Fe、Mg などのイオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘度の結晶構造が破壊され、粘度の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層

状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターラーションという。インターラーションするゲスト分子としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などのイオン性無機化合物； $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。

これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

また、これらの化合物をインターラーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共有させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

粘度、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った質に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘度または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ヘクトサイト、テニオライトおよび合成ウンモである。

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテ

ン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数2～14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、前記遷移金属化合物(A)、還元剤(B-1)およびイオン化イオン性化合物(B-2)、必要に応じて担体(C)とともに、さらに必要に応じて下記のような特定の有機化合物(D)を含むこともできる。

(D) 有機化合物成分

有機化合物成分(D)は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、例えばアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物、スルホン酸塩などが挙げられる。

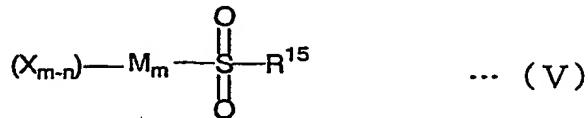
アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{13}-OH$ で表されるものが使用され(ここで、 R^{13} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す)、アルコール類としては、 R^{13} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の α 、 α' -位が炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

カルボン酸としては、通常、 $R^{14}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{14} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

リン化合物としては、P-O-H結合を有するリン酸類、P-OR、P-

○結合を有するホスフェート、ホスфинオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式 (V) で表されるものが使用される。



式中、Mは周期表第1～14族の元素である。

R¹⁵は、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

mは、1～7の整数であり、nは1≤n≤7である。

図1に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す。

次に、オレフィン重合方法について説明する。

オレフィン重合方法

本発明に係るオレフィン重合方法は、上記のオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを(共)重合させることからなる。

重合の際、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、還元剤(B-1)およびイオン化イオン性化合物(B-2)(以下単に「成分(B)」ともいう。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

- (3) 成分（A）と成分（B）を予め接触させた触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（A）は、同一でも異なっていてもよい。
- (4) 成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒を重合器に添加する方法。
- (6) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法、この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (7) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、および成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (8) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (9) 成分（A）を担体（C）に担持した成分、および成分（B）を担体（C）に担持した成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (10) 成分（A）を担体（C）に担持した成分、成分（B）を担体（C）に担持した成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (11) 成分（A）、成分（B）、および有機化合物成分（D）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (12) 成分（B）と成分（D）を予め接触させた成分、および成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。

- (13) 成分 (B) と成分 (D) を担体 (C) に担持した成分、および成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (14) 成分 (A) と成分 (D) を予め接触させた触媒成分、および成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (15) 成分 (A) と成分 (B) を予め接触させた触媒成分、および成分 (B) 、成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (16) 成分 (A) と成分 (B) を予め接触させた触媒成分、および成分 (B) と成分 (D) を予め接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (17) 成分 (A) を担体 (C) に担持した成分、成分 (B) 、および成分 (D) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (18) 成分 (A) を担体 (C) に担持した成分、および成分 (B) と成分 (D) を予め接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (19) 成分 (A) と成分 (B) と成分 (D) を予め任意の順序で接触させた触媒成分を重合器に添加する方法。
- (20) 成分 (A) と成分 (B) と成分 (D) を予め接触させた触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分 (B) は、同一でも異なっていてもよい。
- (21) 成分 (A) と成分 (B) と成分 (D) とを担体 (C) に担持した触媒を重合器に添加する方法。
- (22) 成分 (A) と成分 (B) と成分 (D) を担体 (C) に担持した触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分 (B) は同一でも異なっていてもよい。

上記の担体 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成

分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物が挙げられ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、オレフィンの（共）重合を行うに際して、成分（A）は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。本発明では、成分（A）を、比較的薄い濃度で用いた場合であっても、高い重合活性でオレフィンを重合することができる。

成分（B-1）は、該成分（B-1）と成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。

成分（B-2）は、成分（B-2）と、成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

成分（D）は、成分（B）の合計量に対して、モル比〔（D）／（B）〕が通常0.01～1.0、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

オレフィンの重合温度は、通常、50℃～200℃、好ましくは50～170℃、より好ましくは75℃～170℃の範囲である。

上述したようなオレフィン重合触媒の存在下に、上記温度範囲でオレフィンを重合すると、例えば20℃前後の温度で重合した場合に比べて10倍以上の重合活性でオレフィンを重合することができる。

また、重合温度を50℃以上にすると、通常の工業用水によって反応熱の除去ができる。すなわち、簡単な除熱装置で重合温度の制御が可能となる。

また、同一の除熱装置では、生産性を向上させることができる。さらに、高温で重合を行うためポリマー濃度を高くしても、溶液粘度があまり高くならず攪拌動力も低減できるため生産性が向上する。

重合圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

上述の重合方法を実施する際に、特にオレフィン圧力を常圧～50kg/cm²、重合温度を75℃～170℃の範囲とすることにより、遷移金属化合物（A）に含まれる遷移金属原子1モルあたり、および1時間当たりのオレフィン重合体生成量を1000kg以上、好ましくは5000kg以上とすることができる。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

さらに、使用する成分（B）の違いにより調節することができる。

このようなオレフィン重合方法により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数2～20の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；

炭素原子数が3～20の環状オレフィン、例えばシクロヘキサン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；

さらにビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることができる。

このジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数4～30、好ましくは4～20で2個以上の二重結合を有する環状または鎖状の化合物である。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 4-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロヘキサン；

7-メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン；

芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 ρ -メチルスチレン、 α , ρ -ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、 β -エチルスチレン、 ρ -エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン；3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが

挙げられる。

本発明に係るオレフィン重合方法によると、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することができ、または分子量の狭い重合体を得ることができる。さらに、2種以上のオレフィンを共重合したときに、組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

また、本発明に係るオレフィン重合方法は、 α -オレフィンと共役ジエンの共重合に用いることもできる。

ここで用いられる α -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状の α -オレフィンが挙げられる。なかでもエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

また共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-ペントジエン、4-メチル-1,3-ペントジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数4～30、好ましくは4～20の脂肪族共役ジエンが挙げられる。これらの共役ジエンは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明では、さらに、 α -オレフィンと、共役ジエンまたはポリエンを共重合させることもできる。

ここで用いられる共役ジエンまたはポリエンとしては、1,4-ペントジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペントジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-

エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどが挙げられる。

発明の効果

本発明に係るオレフィンの重合方法によれば、高い重合活性でオレフィン重合体を製造できる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

合成例で得られた化合物の構造は、270MHz $^1\text{H-NMR}$ （日本電子 GSH-270型）、FD-質量分析（日本電子 SX-102A 型）、金属含有量分析（乾式灰化、希硝酸溶解後 ICP 法により分析、機器：SHIMADZU ICPS-8000 型）、炭素、水素、窒素含有量分析（ヘラウス社 CHNO 型）等により決定した。また、極限粘度 [η] は、135°C デカリル中で測定した。

以下に本発明に係る遷移金属化合物の具体的な合成法を示す。

（合成例 1）

<配位子前駆体 [1] の合成>

窒素置換した 200m1 の反応器に 2,4-ジ-t-ブチルフェノール 5.0 g、酢酸 50m1 を加え、氷冷下、濃硝酸 3.0m1 を素早く滴下した。滴下終了後、同温度で 1 分攪拌を行い、反応液を水 200m1 中に注いだ。ジエチルエーテルで抽出した有機層を水で洗浄した後、濃縮し、カラムクロマトグラフィーにより分離精製し、黄色結晶 5.1 g を得た（収率 84%）。

$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3, \delta) : 11.41 (\text{s}, 1\text{H}), 7.94 (\text{d}, 1\text{H}, 2\text{Hz}), 7.63 (\text{d}, 1\text{H}, 2\text{Hz}), 1.43 (\text{s},$

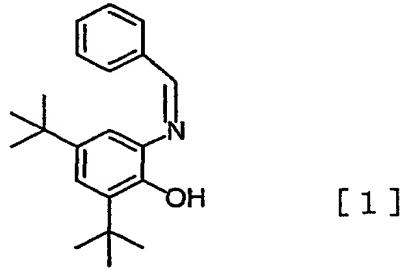
9H), 1.29 (s, 9H)

続いて、得られた上記化合物（上記黄色結晶）全量、5%パラジウム炭素50mgおよびエタノール100mlを200mlの反応器に加え、1気圧の水素下で48時間攪拌を行った。反応液をセライト濾過した後、溶媒を留去して白色結晶4.1gを得た（収率89%）。

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 6.92 (d, 1H, 2Hz), 6.82 (d, 1H, 2Hz), 5.70 (s, 1H), 3.19 (br 1H), 1.41 (s, 9H), 1.28 (s, 9H)

引き続き、得られた上記化合物（上記白色結晶）2.83gおよびエタノール50mlを窒素置換した100mlの反応器に加え、さらにベンズアルデヒド1.63gおよび酢酸1.0mlを加え、室温で24時間攪拌を行った。反応液を濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで分離精製し、下記構造式に対応する化合物（配位子前駆体[1]）の黄色結晶3.2gを得た（80%）。

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 8.70 (s, 1H), 7.96-7.92 (m, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.48-7.43 (m, 3H), 7.25 (d, 1H, 2Hz), 7.17 (d, 1H, 2Hz), 1.46 (s, 9H), 1.35 (s, 9H)



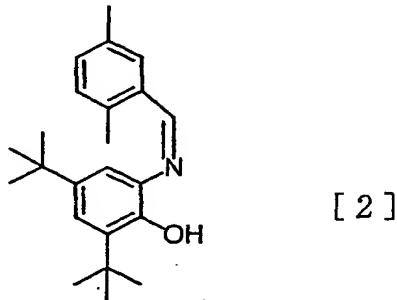
（合成例2）

<配位子前駆体[2]の合成>

合成例1の方法に従い、ベンズアルデヒドに替えて2,5-ジメチルフェニルカルボキシアルデヒドを用いて下記構造式に対応する化合物（配位子前駆

体 [2]) の黄色結晶 2.1 g を得た (46%)。

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 8.95 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.23 (bs, 1H), 7.8-7.08 (m, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.55 (s, 9H), 1.34 (s, 9H)

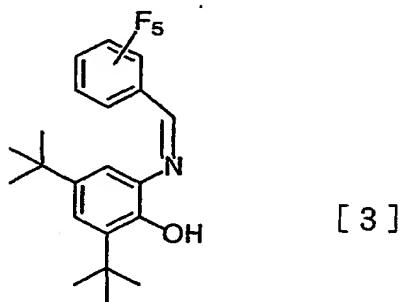


(合成例 3)

<配位子前駆体 [3] の合成>

合成例 1 の方法に従い、ベンズアルデヒドに替えて 2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルカルボキシアルデヒドを用いて下記構造式に対応する化合物 (配位子前駆体 [3]) の黄色結晶 1.1 g を得た (31%)。

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 8.82 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.35 (d, 1H, 2Hz), 7.22 (s, 1H, 2Hz), 1.43 (s, 9H), 1.34 (s, 9H)



(合成例 4)

<配位子前駆体 [4] の合成>

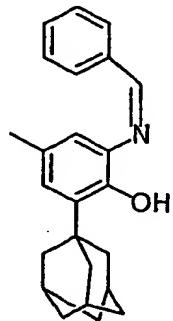
窒素置換した 300 ml の反応器に 2-(1-アダマンチル)-4-メチルフェノール 10.0 g、酢酸 200 ml を加え、室温で攪拌しながら亜硝酸ナト

リウム 4.0 g を 12 時間で 5 回に分けて加えた。同温度でさらに 12 時間攪拌を行い、反応液を水 200 ml 中に注いだ。ジエチルエーテルで抽出した有機層を水で洗浄した後、濃縮し、カラムクロマトグラフィーにより分離精製し、黄色結晶 2.62 g を得た（収率 22%）。

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 11.42 (s, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.15-2.10 (m, 9H), 1.82-1.80 (m, 6H)

続いて、得られた上記化合物全量、5%パラジウム炭素 50 mg、およびエタノール 100 ml を 200 ml の反応器に加え、一気圧の水素下で 48 時間攪拌を行った。反応液をセライト濾過した後、溶媒を留去し、エタノール 50 ml を加えた。これを窒素置換した 100 ml の反応器に移し、さらにベンズアルデヒド 4.50 g および酢酸 0.5 ml を加え、室温で 24 時間攪拌を行った。反応液を濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで分離精製し、下記構造式に対応する化合物（配位子前駆体 [4]）の黄色結晶 1.66 g を得た（53%）。

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 8.83 (s, 1H), 7.92-7.85 (m, 2H), 7.81 (m, 1H), 7.50-7.39 (m, 3H), 7.02 (m, 1H), 6.92 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.22-2.15 (m, 6H), 2.11-2.08 (m, 3H), 1.82-1.80 (m, 6H)



[4]

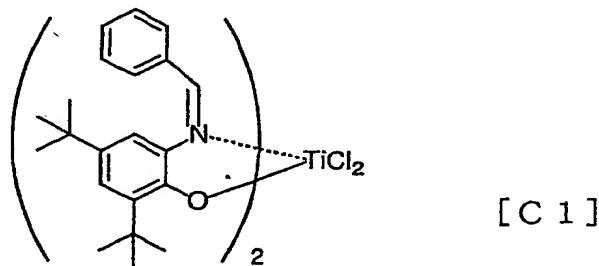
(合成例 5)

<錯体化合物 [C 1] の合成>

以下の反応はすべてアルゴン雰囲気下で行った。

配位子前駆体 [1] 618 mg をトルエン 10 ml に溶解させ、得られた溶液を 0.1 mol/l リットルの塩化チタントルエン溶液 10 ml 中に室温で攪拌しながら滴下した。同温度で 24 時間攪拌を行った後、反応混合物をグラスフィルターで濾過した。得られた濾液に対し、 π -ヘキサン 10 ml を加え、 -40°C で 5 時間静置し、得られた固体を濾過して下記構造式に対応する化合物（錯体化合物 [C 1]）の赤褐色結晶 241 mg を得た（収率 33%）。

FD-MS (m/z) : 734 (強度 100%, M^+), 307 (強度 12%, 配位子フラグメント)

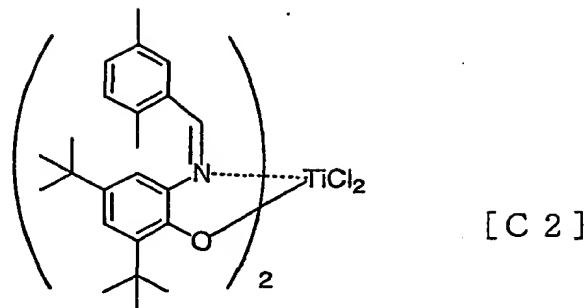


(合成例 6)

<錯体化合物 [C 2] の合成>

合成例 5 と同様の方法に従って、配位子前駆体 [2] を原料として下記構造式に対応する化合物（錯体化合物 [C 2]）の赤褐色結晶 748 mg を得た（収率 68%）。

FD-MS (m/z) : 790 (強度 100%, M^+), 336 (強度 4%, 配位子フラグメント)

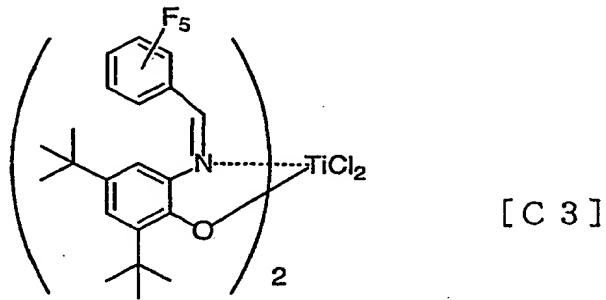


(合成例 7)

<錯体化合物 [C 3] の合成>

合成例 5 と同様の方法に従って、配位子前駆体 [3] を原料として下記構造式に対応する化合物（錯体化合物 [C 3]）の赤褐色結晶 1.09 g を得た（収率 82%）。

FD-MS (m/z) : 914 (強度 100%, M^+), 399 (強度 46%, 配位子フラグメント)

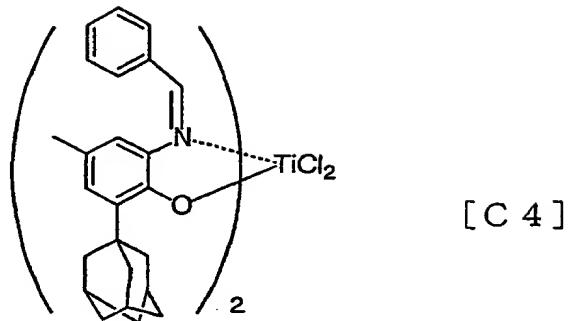


(合成例 8)

<錯体化合物 [C 4] の合成>

合成例 5 と同様の方法に従って、配位子前駆体 [4] を原料として下記構造式に対応する化合物（錯体化合物 [C 4]）の赤褐色結晶 4.12 mg を得た（収率 62%）。

FD-MS (m/z) : 806 (強度 62%, M^+), 343 (強度 100%, 配位子フラグメント)



次に、上記合成例で得られた錯体化合物を用いてオレフィンを重合した例を示すが、以下の例においては、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの略号としてTrBを、トリイソブチルアルミニウムの略号としてTIBAを各々用いる。

（比較例 1）

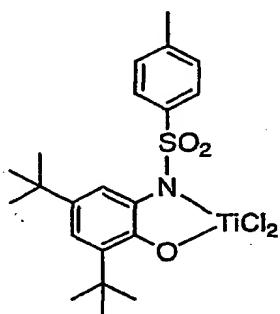
十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を加え、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、TIBAを0.25 mmol、引き続き、前記合成例5で得られた錯体化合物[C 1]を0.005 mmol、TrBを0.006 mmol 加え重合を開始した。

常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で30分間反応させた。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃で10時間減圧乾燥した後、ポリエチレン（PE）を171 mg 得た。重合活性は 6.8 g-PE/mmol-Ti·h であった。

（比較例 2）

比較例1と同様の条件下、錯体化合物[C 1]に代えて、特開平11-199592号公報に記載の方法に従って合成した下記構造の錯体化合物[C

5] を 0.005 mmol 用いてエチレンの重合を行った。比較例 1 と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレンが 250 mg 得られた。重合活性は 100 g-PE/mmol-Ti·h であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [η] は 8.3 dl/g であった。



[C 5]

(実施例 1)

比較例 1 と同様の条件下、反応温度のみを 50 °C に変えて重合を行った。比較例 1 と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレンを 3513 mg 得た。重合活性は 1405 g-PE/mmol-Ti·h であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [η] は 10.0 dl/g であった。

(比較例 3)

実施例 1 と同様の条件下、TIBA をトリメチルアルミニウムに変えて重合を行った。実施例 1 と同様の後処理を行ったところ、ポリエチレンを 268 mg 得た。重合活性は 107 g-PE/mmol-Ti·h であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [η] は 16.8 dl/g であった。

(分析例 1)

窒素雰囲気下、NMR サンプル管に錯体化合物 [C 1] 11 mg (0.015 mmol)、TIBA 0.175 mmol、重水素置換トルエン 0.7 ml を封じて、実施例 1 に相当する 50 °C で 30 分間保った後、¹H-NM

Rの測定を行った。結果、 δ 4.40 ppmにイミンの還元で生じたベンジルアミド構造に由来するAB四重線が観測された。

一方、比較例1に相当する、25℃で30分間保った後の測定では該当するピークは観測されなかった。

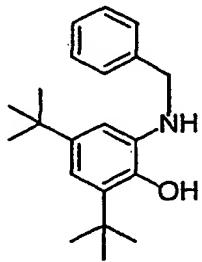
比較例3に相当する、TIBAをトリメチルアルミニウムに変えて50℃で30分間保った後の測定でも該当するピークは観測されなかった。

(分析例2)

アルゴン雰囲気下、錯体化合物[C1]を186mg(0.253mmol)、TIBA 1.26mmol、トルエン 10mlを20ml加えて、50℃で30分間攪拌した。MeOH 22ml、HClジエチルエーテル溶液(1M)3mlを加えてから、n-hexaneで抽出作業を行った。抽出液を真空下で乾燥させ、油状の下記構造化合物 168mgを得た(収率86%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, δ) : 7.32(m, 5H), 6.85(m, 1H), 6.73(m, 1H), 5.95(bs, 1H), 4.12(s, 2H), 3.20(bs, 1H), 1.39(s, 9H), 1.20(s, 9H)

FD-MS(m/z) : 311(強度100%, M⁺)



一方、比較例1に相当する、25℃で30分間保った実験を同様に行ったところ、配位子前駆体[1]がほぼ定量的に回収された。

比較例3に相当するTIBAをトリメチルアルミニウムに変えて50℃で

30分間保った実験でも配位子前駆体 [1] がほぼ定量的に回収された。

(実施例2～4)

実施例1と同様の条件下、重合温度、反応時間、錯体化合物を変えて重合を行った。結果は下記表1に示した。

表 1

	錯体化合物	PE 収量 (mg)	活性 (g/mmol-Ti·h)	[η] (dl/g)
実施例2	[C 1]	2410	5784	6.6
実施例3	[C 2]	502	1204	13.3
実施例4	[C 4]	499	1150	9.7

重合条件：錯体化合物 0.005mmol、TIBA 0.25mmol、TrB 0.006mmol
トルエン 250ml、重合温度 75℃、重合時間 5min、
エチレン流量 100 リットル/h、攪拌回転速度 600rpm

(比較例4)

実施例2と同様の条件下、TrBを用いずに重合を行った結果、ポリエチレンを2mg得た。重合活性は5g-PE/mmol-Ti·hであった。

(実施例5)

アルゴン雰囲気下、錯体化合物 [C 1] 0.030mmol、TIBA 0.350mmol、トルエン 1.5ml を 50℃で 30 分間攪拌した後、全体をトルエンで 6ml に希釈しトルエン溶液とした。

十分に窒素置換した内容積 500ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250ml を加え、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、TIBA 0.20mmol、引き続き上述のトルエン溶液から 1.0ml、TrB 0.006mmol を加え重合を開始した。

常圧のエチレンガス雰囲気下、75℃で5分間反応させた。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃で10時間減圧乾燥した後、ポリエチレンを3120mg得た。重合活性は7704g-PE/mmol-Ti·hであった。

(実施例6、7)

実施例2と同様の条件下、錯体化合物[C1]の使用量を変えて重合を行った。結果は下記表2に示した。

表 2

	錯体化合物 [C1] (mmol)	PE 収量 (mg)	活性 (g/mmol-Ti·h)
実施例6	0.001	878	10536
実施例7	0.0002	357	21420

重合条件:TIBA 0.25mmol、TrB 0.006mmol、トルエン 250ml

重合温度 75℃、重合時間 5min、エチレン流量 100リットル/h

攪拌回転速度 600rpm

(実施例8)

アルゴン雰囲気下、錯体化合物[C1] 0.005mmol、TIBA 0.25mmol、TrB 0.006mmol、トルエン 4.5mlを室温で30分間攪拌しトルエン溶液とした。

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン 250mlを加え、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、TIBA 0.20mmol、引き続き上述のトルエン溶液から0.9mlを加え重合を開始した。

常圧のエチレンガス雰囲気下、75℃で5分間反応させた。重合終了後、

反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターでろ過した。ポリマーを80℃で10時間減圧乾燥した後、ポリエチレン（PE）を683mg得た。重合活性は8196g-PE/mmol-Ti·hであった。

（実施例9）

アルゴン雰囲気下、錯体化合物 [C1] 266mg (0.362mmol)、リチウム・テトラキス(ペルフルオロフェニル)ボレート・ジエチルエーテル錯体 289mg (0.362mmol)、ジエチルエーテル 30ml を 50ml フラスコに加え、-78℃で20分間、続いて室温で2時間攪拌を行った。真空下で溶媒を留去した後、トルエン 15ml を加え、不溶の塩化リチウムをグラスフィルターで除去し、全体をトルエンで50mlに希釈し、1mlを採取し、これをトルエンで50mlに希釈した溶液を調製した。

十分に窒素置換した内容積 500ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250ml を加え、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、TIBA 0.25mmol、引き続き上述の調製溶液から 0.69ml を加え重合を開始した。

常圧のエチレンガス雰囲気下、75℃で5分間反応させた。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃で10時間減圧乾燥した後、ポリエチレン（PE）を721mg得た。重合活性は8652g-PE/mmol-Ti·hであり、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は 6.10 dl/g であった。

(実施例 10)

錯体化合物 [C 3] を用い、実施例 9 と同様の操作を行った結果、ポリエチレン (PE) を 101 mg 得た。重合活性は 1212 g-PE/mmol-Ti·h であり、得られたポリエチレンの極限粘度 [η] は 10.6 dl/g であった。

(実施例 11)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 340 ml、プロピレンを気体で 23 リットルを装入して 80 °C まで昇温した。続いてエチレンで全圧が 8 kg/cm² になるように加圧した。その後、TIBA 0.15 mmol、実施例 8 と同様の方法で予め調製しておいた TIBA 0.1 mmol、錯体化合物 [C 1] 0.002 mmol、TrB 0.004 mmol を含むトルエン溶液を加え、温度を 80 °C に保ったまま重合を開始した。60 分後メタノールを加えて重合を停止した。得られたポリマー溶液をアセトン/メタノール (1 : 1) 混合溶媒 1.5 リットルに加えてポリマーを析出させ、溶媒と分離した後、130 °C にて 10 時間減圧乾燥した。

得られたエチレン・プロピレン共重合体は、14.2 g であり、そのプロピレン含量は 23 モル%、極限粘度 [η] は 13.8 dl/g であった。

(実施例 12)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルオートクレーブに、室温でヘプタン 250 ml、1-ブテン 150 ml を装入して 80 °C まで昇温した。続いてエチレンで全圧が 8 kg/cm² になるように加圧した。

その後、TIBA 0.15 mmol、実施例 8 と同様の方法で予め調製しておいた TIBA 0.05 mmol、錯体化合物 [C 1] 0.001 m

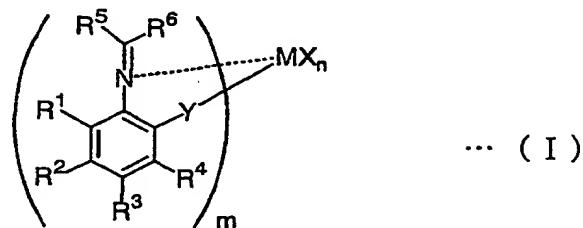
m o l、T r B 0 . 0 0 2 mm o lを含むトルエン溶液を加え、温度を80℃に保ったまま重合を開始した。90分後メタノールを加えて重合を停止した。得られたポリマー溶液をアセトン／メタノール（1：1）混合溶媒1.5リットルに加えてポリマーを析出させ、溶媒と分離した後、130℃にて10時間減圧乾燥した。

得られたエチレン・ブテン共重合体は、9.99 gであり、そのブテン含量は19.3モル%、極限粘度 $[\eta]$ は16.5 dl/gであった。

請求の範囲

1.

- (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、
 (B-1) 遷移金属化合物 (A) と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物と、
 (B-2) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、50°C～200°Cの重合反応温度でオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合方法；



(式中、Mは、周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

Yは、酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基R⁷を有する窒素原子を示し、

R¹～R⁷は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく（但し、R¹とR⁵またはR¹とR⁶が連結して芳香環を形成するものは除く）、またmが2個以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれるR¹～R⁷のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁷のう

ちの 1 個の基とが結合されていてもよく、R¹ 同士、R² 同士、R³ 同士、R⁴ 同士、R⁵ 同士、R⁶ 同士、R⁷ 同士は互いに同一でも異なっていてもよく、n は、M の値数を満たす数であり、

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、アルミニウム含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、n が 2 以上の場合には、X で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)。

2.

前記 (A) 遷移金属化合物が、前記一般式 (I) において、R⁴ がハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基とする化合物である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合方法。

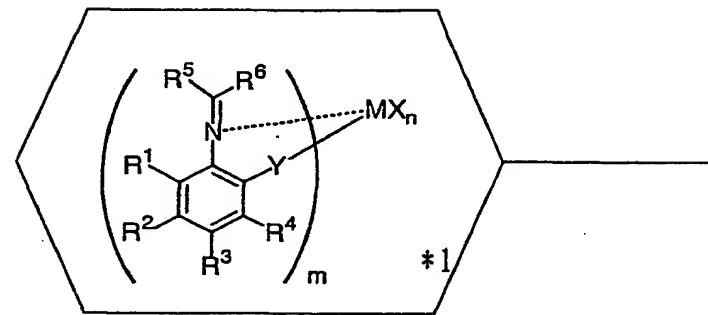
3.

前記オレフィン重合触媒は、前記遷移金属化合物 (A) と、有機金属化合物 (B-1) および遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) および担体 (C) とからなる触媒である請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のオレフィン重合方法。

4.

前記遷移金属化合物 (A) に含まれる遷移金属原子 1 モルあたり、および重合時間 1 時間当たりのポリオレフィン生成量が 1000 kg 以上である請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合方法。

図 1



遷移金属化合物と反応してイミン構造部分を金属アミド構造に変換する還元能力を有する化合物

オレフィン

50~200°Cで重合

遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

(担 体)

*1 M : 第3~11族から選ばれる遷移金属原子

m : 1~6

Y : -O-、-S-、-Se-、-N(R⁷)-

R¹~R⁷ : 水素原子、炭化水素基等

X : ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基等

n : Mの値数を満たす数

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F 4/615, C08F 10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-199592 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), entire description (Family: none)	1-4
PA	JP 2000-281710 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), entire description (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2000 (01.08.00)Date of mailing of the international search report
14 August, 2001 (14.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl', C08F 4/615, C08F 10/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl', C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-199592 A (三井化学株式会社) 27. 7月. 1999 (27. 07. 99), 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
P A	JP 2000-281710 A (三井化学株式会社) 10. 10月. 2000 (10. 10. 00), 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J 9640



電話番号 03-3581-1101 内線 3493

PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

Patent Number: WO0202649

Publication date: 2002-01-10

Inventor(s): SAITO JUNJI (JP); FUJITA TERUNORI (JP); INOUE YOSHIHISA (JP); MATSUGI TOMOAKI (JP); SUZUKI YASUHIKO (JP); TAKAGI YUKIHIRO (JP); MATSUI SHIGEKAZU (JP); YOSHIDA YASUNORI (JP)

Applicant(s): SAITO JUNJI (JP); FUJITA TERUNORI (JP); INOUE YOSHIHISA (JP); MATSUGI TOMOAKI (JP); SUZUKI YASUHIKO (JP); TAKAGI YUKIHIRO (JP); MATSUI SHIGEKAZU (JP); MITSUI CHEMICALS INC (JP); YOSHIDA YASUNORI (JP)

Requested Patent: * WO0202649

Application Number: WO2001JP05651 20010629

Priority Number (s): JP20000202581 20000704

IPC Classification: C08F4/615; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00

Equivalents: * JP2002020417

Abstract

A process for polymerizing olefins with an excellent polymerization activity, characterized by conducting the (co) polymerization of an olefin at a reaction temperature of 50 to 200 C in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) a transition metal compound of the general formula (I), (B-1) a compound capable of reacting with the compound (A) to reduce the imine structure into a metal amide structure, and (B-2) a compound capable of reacting with the compound (A) to form an ion pair wherein M is a member selected from among Group 3 to 11 transition metals of the periodic table; m is an integer of 1 to 6; Y is O, S, Se, or -N(R<7>)-; R<1> to R<7> are each independently hydrogen, halogeno, a hydrocarbon group, an oxygen-containing group, a nitrogen-containing group, or the like; n is a number satisfying the valence of M; and X is hydrogen, halogeno, a hydrocarbon group, or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - I2